



<p>(51) 国際特許分類 H01M 4/58, 4/02, 10/40, C01G 51/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/49528</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月30日 (30.09.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01124</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月9日 (09.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/94119 1998年3月23日 (23.03.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP] 〒105-8716 東京都港区新橋5丁目11番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松本和順 (MATSUMOTO, Kazutoshi) [JP/JP] 〒271-0096 千葉県松戸市下矢切272 Chiba, (JP) 辻村富雄 (TJIMURA, Tomio) [JP/JP] 〒272-0835 千葉県市川市中国分3-18-35 B-6 Chiba, (JP) 武石和之 (TAKEISHI, Kazuyuki) [JP/JP] 〒272-0834 千葉県市川市国分4-18-15 C-202 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 押田良久 (OSHIDA, Yoshihisa) 〒104-0061 東京都中央区銀座三丁目3番12号 銀座ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTRODE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PREPARING THE SAME AND NON-AQUEOUS ELECTRODE SECONDARY BATTERY USING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An active material of a positive electrode for a non-aqueous electrode secondary battery employing lithium cobaltate represented by the formula LiCoO_2, which comprises a mixture of primary particles of small crystals having a Feret's diameter in a projection drawing by SEM observation in a range from 0.4 to 10 μm and an average diameter of 5 μm or less, and secondary particles formed by coagulation of the primary particles and having a diameter of 4 to 30 μm, wherein the mole ratio of Co to Li is 0.97 to 1.03, at least a part of small crystals constituting the secondary particles are jointed by the junction through sintering, and the secondary particles are in the shape of a circle or an ellipse. And also are provided an active material of a positive electrode for a non-aqueous electrode secondary battery, wherein secondary particles account for 90% or more of the particles having a Feret's diameter of 9 μm or more and particles having a Feret's diameter of 6 μm or more constitute 70% or more by volume of the total mixture, which allows the improvement of discharge capacity, capability of keeping the level of discharge capacity, and high efficiency discharge capacity and a method for the production thereof, and a non-aqueous electrode secondary battery manufactured using the active material of a positive electrode.</p> <div data-bbox="789 1335 1308 1713" data-label="Image"> </div> <p style="text-align: right;">50 μm</p>		

(57)要約

式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用の正極活物質において、SEM観察による投影図形のフェレー径が $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にありかつ平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である小結晶の一次粒子と、該小結晶が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子との混合物からなり、かつLiに対するCoのモル比が 0.97 以上 1.03 以下であり、二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合し、さらに二次粒子が球状あるいは楕円形状であることが好ましい。また、フェレー径が $9 \mu\text{m}$ 以上の粒子の 90% 以上が二次粒子であって、かつ $6 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合が混合物全体の 70% 以上である放電容量、放電容量維持率および高効率放電容量を向上させることが可能な非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

1

明 細 書

非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法
ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(技術分野)

本発明は負極にリチウム金属、リチウム合金などを用いる非水系電解質二次電池の正極活物質に関するものであり、特に電池の放電容量や高効率放電容量および放電容量維持率を向上した非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

(背景技術)

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及にともない、高いエネルギー密度を有する小型、軽量で高い容量を持つ二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム、リチウム合金あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。

リチウムコバルト複酸化物 (LiCoO_2) を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を持つ電池として期待され、実用化が進んでいる。

また最近の一層の高容量化や大電流化の要求に対して正極活物質の充填密度を上げることや、正極活物質と混合するカーボンなどの導電剤量を減らして実質的に正極活物質を増やすなどの対策が必要となってきた。

通常 LiCoO_2 は、例えば炭酸リチウムのようなリチウム塩と、例えば炭酸コバルトのようなコバルト化合物とを所定量混合し、600℃～1100℃までの温度で焼成したり（特開平1-304664号公報）、または炭酸リチウムと平均粒径が2～25 μm の四三酸化コバルトを所定量混合して800℃～900℃で焼成して（特開平9-283144号公報）得られる。

しかながら従来の LiCoO_2 では充填密度があがらなかったり、導電剤の量

を減らすと放電容量や放電電流密度依存性が劣化するなどの問題があった。

本発明者らはこの原因として、 LiCoO_2 が六方晶の結晶格子を持つことから、合成時にC軸に直角の方向に成長して板状の結晶となり、また大きさも不揃いであることから導電剤などと一緒に混合しても隙間が多く充填密度が上がらないという考えに至った。また導電剤の量を減らすと放電容量や高効率放電容量が劣化する原因として、従来の方法で合成したものは高温で焼成するときに焼結が進行し、電極を作製するときに強い力で粉砕する必要があるため、この粉砕により微粒子が発生し、この比表面積が大きくなるので導電性を付与するために添加するカーボンなどの導電剤が多く必要であるという考えに至った。

さらに大電流を流す高率放電特性を向上させるために活物質の微粒子化をさらに進めた場合著しく充填性が低下したり、集電体から脱離したりすることが判明した。

(発明の開示)

本発明の目的は上記した従来の正極活物質に関する問題点の解決を図るものであり、放電容量や高効率放電容量および放電容量維持率に優れた非水系電解液二次電池用正極活物質およびその製造方法ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を提供することである。

本発明者らは上記した問題を解決するため、正極活物質の一次粒子の大きさ、形状、また一次粒子が集合した二次粒子の大きさ、形状などについてさらに鋭意検討を行った結果、これらの因子を制御するにより高容量でかつ高効率放電容量の良好な正極活物質が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1の実施態様は、式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用の正極活物質において、前記コバルト酸リチウムはSEM観察による投影図形のフェレー径が $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にありかつ平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である小結晶の一次粒子と、該小結晶が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子との混合物からなり、かつLiに対するCoのモル比が 0.97 以上で 1.03 以下である非水系電解質二次電池用の正

極活物質を特徴とするものであり、また前記二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合し、さらに前記二次粒子が球状あるいは楕円球状であることが好ましい。

さらにまたSEM観察による投影図形のフェレー径が $9\mu\text{m}$ 以上の粒子の90%以上が二次粒子であって、かつSEM観察による投影図形のフェレー径が $6\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合が混合物全体の70%以上である非水系電解質二次電池用正極活物質を特徴とするものである。

また本発明の第2の実施態様は、式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法において、SEM観察による投影図形のフェレー径が $0.4\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にありかつ平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下である小結晶の一次粒子と、前記小結晶が多数集合した $4\sim 30\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子との混合物からなり、かつLiに対するCoのモル比が0.97以上で1.03以下の前記コバルト酸リチウムを、 $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ の一次粒子が多数集合した $4\sim 30\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子からなるオキシ水酸化コバルト(CoOOH)を出発原料としたコバルト源とリチウム塩とを混合して、この混合物を熱処理することにより得る非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法を特徴とするものであり、さらに前記正極活物質の二次粒子が球状あるいは楕円球状で、前記正極活物質の二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合していることが好ましい。

そして前記オキシ水酸化コバルトの二次粒子は球状あるいは楕円球状であり、前記正極活物質中のSEM観察による投影図形のフェレー径が $9\mu\text{m}$ 以上の粒子の90%以上が二次粒子であり、かつ $6\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合は混合物全体の70%以上である。また前記混合物の熱処理を酸化雰囲気中で $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で $4\sim 12$ 時間を実施し、コバルト源としては、オキシ水酸化物を酸化性雰囲気中で $350^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理して得られた四三酸化コバルト、あるいはSEM観察による投影図形のフェレー径が $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ の範囲にある一次粒子が多数集合した $4\sim 30\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子からなる四三酸化コバルトを用いることが好ましい。

さらにまた前記四三酸化コバルトの二次粒子が球状あるいは楕円球状である非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の特徴とするものである。

本発明の第3の実施態様は、第1の実施態様に係る正極活物質を構成要素とした非水系電解質二次電池の特徴とするものである。

(図面の簡単な説明)

図1は実施例1に用いた球状オキシ水酸化コバルトの走査型電子顕微鏡による粒子構造を示す図である。

図2は実施例2により得られた球状コバルト酸リチウムの走査型電子顕微鏡による粒子構造を示す図である。

図3は本発明により得られた正極活物質を用いた2032型コイン電池の一部切欠斜視図である。

図4は実施例5に用いた球状四三酸化コバルトの走査型電子顕微鏡による粒子構造を示す図である。

(発明の実施するための最良の形態)

本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質によれば、SEM（走査型電子顕微鏡）観察による投影図形のフェレー径が $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である小結晶を一次粒子として式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムに用いることによって正極活物質と電解液との接触面積を大きくし、放電電流密度依存性を良好なものとすることができる。

なお本明細書において用いた用語「投影図形のフェレー径」とは投影図形における最大長さ（特に楕円球体を測定したときの一番長い方向の長さ）を意味し、その寸法を $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とした理由は、 $0.4 \mu\text{m}$ 未満では放電容量や高効率放電容量が低下し、一方 $10 \mu\text{m}$ を超えると放電容量維持率が低下するからである。さらに平均粒径を $5 \mu\text{m}$ 以下とした理由は、 $5 \mu\text{m}$ を超えると初回放電容量と容量維持率が低下するため $5 \mu\text{m}$ 以下とする必要があるが、前記フェレー径を $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲として $0.5 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径のものを製造

5

するのは困難であるので、この $0.5\mu\text{m}$ が下限となる。

また前記小結晶の一次粒子自体は微粒であるが、それら相互が少なくとも一部焼結で接合して粒径 $4\sim 30\mu\text{m}$ の範囲内にある球状あるいは楕円球状の二次粒子を形成して、前記一次粒子との混合物からなる正極活物質を形成した。これにより電氣的導性を向上させるとともに、小結晶の一次粒子と二次粒子を混合することで二次粒子間に生じる隙間を小結晶の一次粒子で充填するので充填密度を上げることができ、電極における正極活物質の充填性を著しく向上することが可能となり、また集電体からの脱離も防止することが可能となるので放電容量が大きく放電容量維持率も向上することになったものである。

なお二次粒子の粒径を $4\sim 30\mu\text{m}$ とした理由は、 $4\mu\text{m}$ 未満では高効率放電容量が低下し、一方 $30\mu\text{m}$ を超えると初回放電容量と容量維持率が低下するからであり、また式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムにおけるLiに対するCoのモル比を 0.97 以上で 1.03 以下とする必要があるのは、モル比が 0.97 未満であったり、あるいは 1.03 を超えると初回放電容量、容量維持率および放電電流密度依存性が低下するからである。

そして非水系電解質二次電池用正極活物質において、SEM観察による投影図形のフェレー径が $9\mu\text{m}$ 以上の粒子の 90% 以上が二次粒子であり、また該フェレー径が $9\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合（体積分率）が混合物全体の 70% 以上であることが好ましい。その理由は投影図形のフェレー径が $9\mu\text{m}$ 以上の粒子における二次粒子の割合が 90% 未満であると充放電を繰り返すことにより大きな一次粒子に微細化が生じ電氣的な接触がとれなくなったり、集電体から脱落したりするので容量維持率が劣化するからである。また投影図形のフェレー径が $6\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合が混合物の 70% 未満であると導電性を付与するために添加するアセチレンブラックなどの導電剤の必要量が多くなるので放電容量が低かったり高効率放電容量が劣化し、また導電性を向上させるために導電剤を増やせば電池に充填できる正極活物質の量が減り電池の電気容量が小さくなるからである。

つぎに非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法について説明すると、前

記した構成を有する式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムを、 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の一次粒子が多数集合して、 $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にありかつ球状あるいは楕円球状の二次粒子からなるオキシ水酸化コバルト(CoOOH)を出発原料としたコバルト源と炭酸リチウムのようなリチウム塩とを混合してこの混合物を熱処理することによって得たものである。

オキシ水酸化コバルトを集合して二次粒子を $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲とした理由は、この範囲以外では所望の二次粒子径をもつコバルト酸リチウムが得られないからである。

また前記混合物の熱処理を酸化雰囲気中で $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で $4 \sim 12$ 時間で実施することが好ましく、該熱処理条件を $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で $4 \sim 12$ 時間とした理由は、 800°C 未満あるいは4時間未満の熱処理の場合や 1000°C を超えあるいは12時間を超える熱処理では十分な初回放電容量や放電容量維持率や高効率放電容量のいずれもが得られないからである。

さらにコバルト源としては、オキシ水酸化物を酸化性雰囲気中で $350^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理して得られた四三酸化コバルト、あるいは投影図形のフェレー径が $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲にある一次粒子が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子からなる四三酸化コバルトを用いることが好ましく、この際前記四三酸化コバルトの二次粒子の形状は、球状あるいは楕円球状とする。

二次粒子の形状を前記した通り球状あるいは楕円球状とした理由は、これら以外の不定形の形状とした場合、十分なタップ密度を得られず、また高効率放電容量が劣るからである。

なお前記リチウム塩としては炭酸リチウムその他、水酸化リチウムや硝酸リチウムなどを用いることができる。

(実施例)

実施例1

図1のSEM写真に示すような $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の一次粒子が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある球状あるいは楕円球状である二次粒子が主な粒子形状

となるオキシ水酸化コバルト (CoOOH) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを Li と Co のモル比が下記する表1に示す組成になるように精秤し、ポリビニルアルコール樹脂 (PVA) を水に溶解した溶液を粉末100重量部に対して PVA が約1.4重量部になるように添加しながらステンレス鋼製の攪拌羽根とアジテータとを備えた混合造粒機で混合し造粒した。

ついで3～5mmに造粒された前記混合物を120℃で5時間乾燥した後表1に示す焼成条件でそれぞれ焼成した。

得られたコバルト酸リチウムの組成は誘導結合プラズマ原子分光分析器 (ICP) を用いて分析したが、いずれも表1に示した仕込み組成と殆ど変わらなかった。また Cu の $\text{K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折による生成相の同定では JCPDS のファイル番号16-427番の LiCoO_2 以外の相としては Li_2CO_3 と Co_3O_4 の相が痕跡程度検出された以外は認められなかった。

また、得られたコバルト酸リチウムを32 μm の目開きの篩で整粒してSEM観察を行った結果、図2に見られるように投影図形のフェレー径が0.4～10 μm の範囲にあり、かつ平均粒径が5 μm 以下である小結晶と、前記小結晶が多数集合した4～30 μm の範囲にある球状あるいは楕円球状をした二次粒子との混合物からなっていることが確認できた。

つぎにSEMの倍率を15000倍にして観察したところ、二次粒子を構成している一次粒子相互はそれぞれ一部が焼結により接合していることが確認できた。また600倍のSEM写真から前記混合物の投影図形のフェレー径が9 μm 以上の粒子について二次粒子と一次粒子との割合を求めたところすべて98%以上が二次粒子であった。

さらに前記混合物をマイクロトラック粒度分布測定機により粒度分布を求め投影図形のフェレー径が6 μm 以上の粒子の累積体積百分率を求めたところすべて90%以上であった。

また容量100 cm^3 のメスシリンダーに前記のように整粒したコバルト酸リチウムを一定量(50g)入れ、メスシリンダーを50cmの高さから硬度60～80のゴム板上で200回落下を繰り返しタップした。タップ終了後のメスシ

リンダー内の試料容積を読みとりタップ密度を算出して表1に示した。

さらに得られたコバルト酸リチウムを活物質として用いて電池を組立て充放電容量を測定した。前記コバルト酸リチウムの正極活物質とアセチレンブラックおよびポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE) を80 : 15 : 5の重量比で混合して合剤を作製し、前記合剤から50mgを測り取って200MPaの圧力で直径10mmφのディスクにプレス成型した。

得られたディスクを真空乾燥機中120℃で1晩乾燥して正極とした。そして図3のように正極ペレット5と、負極には直径16mmφ、厚さ1mmのLi金属のペレット2を用い、さらに電解液として1モルのLiPF₆を支持塩とするエチレンカーボネート (EC) と1, 2-ジメトキシエタン (DME) の等量混合溶液を用いた。またセパレータ3には膜厚25μmのポリエチレン多孔膜を用いてガスケット4を用いてシールして2032型コイン電池をAr雰囲気露点が一80℃に制御されたグローブボックス中で組み立てた。

なお図3において1は負極缶、6は正極缶であり、図示していないが電解液は電池内部の空隙に存在する。

このようにして組み立てられたコイン型電池を組立後10時間程放置し、開回路電圧 (OCV) が安定した後、充電電流密度1.0mA/cm²でカットオフ電圧4.3Vまで充電した後2時間放置し、放電電流密度1.0mA/cm²で3.0Vまで放電試験を行った。放電容量の結果を表1に示した。

また前記と同じ条件で充放電試験を繰り返して、100回目の放電容量の維持率を下記数式1により求め、その結果を併せて表1に示した。

式1

$$\text{放電容量維持率 (\%)} = 100 \text{ 回目の放電容量} / \text{初回の放電容量} \times 100$$

表1

実験 番号	Li/ Co (モル比)	焼成温度 (℃) /時間	雰囲気	タップ密度 g/cm^3	初回放電容量 mAh/g	容量維持率 (%)
1	0.97	1000/4	空気	2.65	151	80
2	1.00	900/8	空気	2.63	150	84
3	1.03	800/12	空気	2.70	147	81
4	1.01	900/6	空気	2.71	150	82
5	1.00	900/8	空気	2.69	152	83
6	1.02	850/8	酸素	2.68	145	80
7	0.99	900/10	空気	2.70	144	81
8	0.98	950/8	空気	2.65	143	81
9	1.00	950/6	空気	2.70	149	84
10	1.00	900/8	酸素	2.69	152	93

実施例2

実施例1で用いたオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウムを表2に示す組成と焼成条件として、実施例1と同様の手順でコバルト酸リチウムを得た。得られたコバルト酸リチウムを実施例1と同様な方法で評価したところ、組成は表2に示した仕込み組成と殆ど変わらず、また生成相は LiCoO_2 以外の相としては Li_2Co_3 と Co_3O_4 の相が痕跡程度検出された以外は認められなかった。

また投影図形のフェレー径が $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にありかつ平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である小結晶と、前記小結晶が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある球状あるいは楕円球状をした二次粒子との混合物からなっていることも確認できた。さらに二次粒子を構成している一次粒子相互はそれぞれ一部が焼結により接合していることが確認でき、また前記混合物は投影図形のフェレー径が $6 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合が混合物の90%以上となっており、しかも投影図形のフェレー径が $9 \mu\text{m}$ 以上の粒子の98%以上が二次粒子であることが確認できた。

10

このようにして得られたコバルト酸リチウムを正極活物質として用いて実施例1と同様に図3のような電池を組み立て、このコイン型電池の高効率放電容量特性を放電電流密度依存性から以下のように評価した。

すなわち前記コイン型電池を組立後10時間程放置し、OCVが安定した後、充電電流密度 1.0 mA/cm^2 でカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、ついで2時間放置し、放電電流密度 1.0 mA/cm^2 でカットオフ電圧 3.0 V まで放電試験を行い放電容量(1)を求めた。さらに放電試験終了後2時間放置した後、再度充電電流密度 1.0 mA/cm^2 でカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、ついで2時間放置し、放電電流密度を 8.0 mA/cm^2 にしてカットオフ電圧 3.0 V まで放電試験を行い放電容量(8)を求めた。放電電流密度依存性を下記数式2より求めてその結果を表2に併せて示した。

式2

$$\text{放電電流密度依存性} = \text{放電容量(8)} / \text{放電容量(1)} \times 100$$

表2

実験 番号	Li/Co (モル比)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) / 時間	雰囲気	放電電流密度 依存性 (%)
11	0.97	980 / 5	空気	62
12	1.00	900 / 8	空気	68
13	1.03	850 / 12	空気	61
14	1.00	900 / 6	酸素	67
15	1.00	950 / 8	空気	70

実施例3

実施例1で得られたコバルト酸リチウムの中から表3に示した番号の試料それぞれについて、一部を遠心式粉碎器で $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。混合粉中の $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積分率(体積割合)が表3になるように得られた粉碎粉を元の試料に適量混合して混合粉を得た。得られた混合粉のタップ密度を実施例1と同様

11

にして求めて表3に示した。

また前記混合粉を正極活物質として用いて実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を併せて表3に示した。

表3

実験 番号	実施例1 の番号	6 μm 以上の粒子 の体積分率 (%)	タップ密度 g/cm^3	初回放電容量 mAh/g	容量維持 率 (%)
16	1	90	2.74	151	80
17	2	80	2.80	150	84
18	3	90	2.75	147	81
19	5	70	2.85	152	83
20	8	85	2.80	149	84
21	10	95	2.76	152	83

実施例4

実施例1で得られたコバルト酸リチウムの中から表4に示した番号の試料それぞれについて、一部を電気炉にて空気を流通させながら1000℃、24時間で再焼成した。得られた再焼成品は一次粒子の粒成長が進み粒子径9 μm 以上の粒子を多数有していた。これを遠心式粉碎器で粉碎した後9 μm 以上で30 μm 以下の粒子を篩にて採取し粗大一次粒子を得た。前記粗大一次粒子を混合粉中の9 μm 以上の粒子について二次粒子の体積分率が表4になるように得られた粗大粒子を元の試料に適量混合して混合粉を得た。得られた混合粉のパッキング密度を実施例1と同様にして求めて表4に示した。

また前記混合粉を正極活物質として用いて実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を表4に併せて示した。

12

表4

実験 番号	実施例1 の番号	二次粒子の体積 分率 (%)	タップ密度 g/cm^3	初回放電容量 mAh/g	容量維持 率 (%)
22	2	95	2.62	149	83
23	3	97	2.68	146	82
24	4	94	2.68	148	81
25	10	90	2.65	147	80

実施例5

実施例1で用いたオキシ水酸化コバルト (CoOOH) を表5に示した条件で焼成して四三酸化コバルト (Co_3O_4) を得た。得られた Co_3O_4 はいずれも図4に示したようにSEM観察による投影図形のフェレー径が0.2~0.8 μm の一次粒子が多数集合した4~30 μm の範囲にある球状あるいは楕円球状である二次粒子が主な粒子形状となっていた。

前記のように得られた Co_3O_4 をコバルト源を使用して表5に示すような組成と焼成条件で、実施例1と同様な手順でコバルト酸リチウムを得た。得られたコバルト酸リチウムを実施例1と同様な方法で評価したところ、組成は表5に示した仕込み組成と殆ど変わらず、また生成相は LiCoO_2 以外の相としては Li_2Co_3 と Co_3O_4 の相が痕跡程度検出された以外は認められなかった。

また投影図形のフェレー径が0.4~10 μm の範囲にあり、かつ平均粒径が5 μm 以下である小結晶と、前記小結晶が多数集合した4~30 μm の範囲にある二次粒子との混合物からなっていることが確認できた。

さらに二次粒子を構成している一次粒子相互はそれぞれ一部が焼結により接合していることが確認でき、また前記混合物は投影図形のフェレー径が6 μm 以上の粒子の体積割合が混合物の90%以上となっており、しかも投影図形のフェレー径が9 μm 以上の粒子の98%以上が二次粒子であることを確認した。

ついで実施例1と同様な方法でタップ密度を算出して表5に示した。

さらに得られたリチウムコバルト複酸化物を活物質として用いて実施例1と同

様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し放電容量を測定し、その結果を表5に併せて示した。

表5

実験 番号	CoO O H 焼成温 度 (°C)	Li / Co (モ ル比)	焼成温度 (°C) /時間	雰囲気	タップ 密度 g /cm ³	初回放電 容量mA h/g	容量維 持率 (%)
26	350	1.00	900/4	空気	2.64	145	80
27	500	1.00	900/8	空気	2.68	150	81
28	800	1.03	900/8	空気	2.66	146	80
29	700	0.97	900/6	空気	2.65	150	82
30	400	1.00	900/8	空気	2.70	152	84
31	500	1.00	850/12	酸素	2.67	147	80
32	450	1.00	950/6	空気	2.68	151	83
33	600	1.00	950/6	酸素	2.70	151	82
34	750	1.00	1000/4	空気	2.66	152	80
35	450	1.00	950/6	酸素	2.69	150	94

実施例6

実施例5で得られたコバルト酸リチウムの中から表6に示した番号の試料それぞれについて、一部を遠心式粉碎器で6 μ m以下に粉碎した。混合粉中の6 μ m以上の粒子の体積分率が表6になるように得られた粉碎粉を元の試料に適量混合して混合粉を得た。得られた混合粉のタップ密度を実施例1と同様にして求めて表6に示した。

また前記混合粉を正極活物質として用いて実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を表6に併せて示した。

表6

実験 番号	実施例5 の番号	6 μm 以上の粒子 の体積分率 (%)	タップ密度 g/cm^3	初回放電容量 mAh/g	容量維持 率 (%)
36	26	70	2.85	153	84
37	27	80	2.83	152	81
38	28	90	2.75	149	80
39	32	70	2.88	154	82
40	33	85	2.83	152	93
41	35	95	2.72	151	84

実施例7

実施例5で得られたコバルト酸リチウムの中から表7に示した番号の試料それぞれについて、一部を電気炉にて空気を流通させながら1000℃、24時間で再焼成した。得られた再焼成品は一次粒子の粒成長が進み粒子径9 μm 以上の粒子を多数有していた。これを遠心式粉碎器で粉碎した後9 μm 以上で30 μm 以下の粒子を篩にて採取し粗大一次粒子を得た。

前記粗大一次粒子を混合粉中の9 μm 以上の粒子について二次粒子の体積分率が表7になるように得られた粗大粒子を元の試料に適量混合して混合粉を得た。

得られた混合粉のタップ密度を実施例1と同様にして求めて表7に示した。

また前記混合粉を正極活物質として用いて実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を表7に併せて示した。

15

表7

実験 番号	実施例1 の番号	二次粒子の体 積分率 (%)	タップ密度 g/cm^3	初回放電容量 mAh/g	容量維持 率 (%)
42	27	90	2.59	149	80
43	28	95	2.63	143	80
44	30	90	2.60	149	81
45	35	92	2.64	148	82

比較例1

実施例1で用いたオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウムを表8に示す組成と焼成条件とした以外は実施例1と同様にしてコバルト酸リチウムを得た。

得られたコバルト酸リチウムを正極活物質として実施例1および2の測定方法でコイン型電池の放電容量、100回目の放電容量の維持率、放電容量の放電電流密度依存性をそれぞれ求め表8に併せて示した。

表8

実験 番号	Li/C o (モ ル比)	焼成温 度 (°C) /時間	雰囲気	初回放電 容量mA h/g	容量維持 率 (%)	放電電流密度 依存性 (%)
46	0.95	950/4	空気	140	75	61
47	1.00	950/2	空気	138	65	62
48	1.05	850/12	空気	147	70	58
49	1.00	750/6	空気	135	71	53
50	1.00	1100/8	空気	133	63	50

比較例2

実施例1で用いたオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウムをCoとLiが1:1になるように精秤した後、900°Cで8時間空气中で焼成して実施例1と同様な

16

方法でコバルト酸リチウムを得た。得られたコバルト酸リチウムの一部をボールミルで全ての粒子が $6\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎した。その後前記粉碎粉と未粉碎粉のコバルト酸リチウムを重量比で40:60になるように十分に混合した。前記混合粉のタップ密度は $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ であり十分なものとはいえず、また実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を求めたところ、放電容量の維持率は90%であったが初回放電容量が $135\text{mAh}/\text{g}$ と劣っていた。

比較例3

実施例1で用いたオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウムをCoとLiが1:1になるように精秤した後、 900°C で8時間空气中で焼成して実施例1と同様な方法でコバルト酸リチウム(I)を得た。得られたコバルト酸リチウムの粒子中二次粒子の占める体積分率は98%であった。また平均粒径 $5\mu\text{m}$ の一次粒子のみからなる四三酸化コバルトと炭酸リチウムとをCoとLiが1:1になるように精秤した後、 900°C で8時間空气中で焼成して実施例1と同様な方法でコバルト酸リチウム(II)を得た。

得られたコバルト酸リチウムは焼結が進んで二次粒子を形成していたので一次粒子まで粉碎して篩を用いて $9\sim 20\mu\text{m}$ の一次粒子を得た。

得られた一次粒子と前記コバルト酸リチウムを体積割合で10:90にしてよく混合した。

得られた混合物を実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を求めたところ初回放電容量は $145\text{mAh}/\text{g}$ であったが、放電容量の維持率が73%と低下していた。

比較例4

粒径が $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ の一次粒子が主な構成粒子からなるオキシ水酸化物と、炭酸リチウムをCoとLiが1:1になるように精秤した後、 900°C で8時間空气中で焼成して実施例1と同様な方法でコバルト酸リチウムを得た。

得られたコバルト酸リチウムは一次粒子が $0.4\sim 10\mu\text{m}$ でそれぞれが焼結して不定形の二次粒子を形成しており、タップ密度は $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ と不十分

であった。

比較例5

平均粒子径が $5\mu\text{m}$ である四三酸化コバルトと、炭酸リチウムをCoとLiが1:1になるように精秤した後、 900°C で8時間空气中で焼成して実施例1と同様な方法でコバルト酸リチウムを得た。

得られたコバルト酸リチウムは強固に焼結して堅い造粒物となっていたので遠心式粉碎器で粉碎した後 $32\mu\text{m}$ の篩で整粒した。

得られた整粒品は不定形をした一次粒子や二次粒子の混合粉で、その粒度分布は $0.2\sim 32\mu\text{m}$ の広い分布をしており、 $6\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積分率は56%で、タップ密度は $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ と十分でなかった。また実施例1および実施例2と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を求めたところそれぞれ $138\text{mAh}/\text{g}$ と、84%であったが、放電電流の放電電流密度依存性は54%と劣っていた。

比較例6

平均粒径が $5\mu\text{m}$ である四三酸化コバルトと、炭酸リチウムをCoとLiが1:1になるように精秤した後、 900°C で8時間空气中で焼成して実施例1と同様な方法でコバルト酸リチウムを得た。

得られたコバルト酸リチウムは強固に焼結して堅い造粒物となっていたので遠心式粉碎器で粉碎した後ボールミルで $10\mu\text{m}$ 以下の一次粒子に粉碎した。得られた粉碎粉に粉量に対して1重量%のPVAと適量の水を加えて攪拌しスラリーとした。

このスラリーを直径約12cmの多翼型回転円盤を備えたスプレードライヤーを用いて回転円盤の回転数10000rpm、熱風の入口温度 240°C の条件で造粒して得られた造粒物を $32\mu\text{m}$ の篩を用いて整粒した。

このようにして得られた整粒粉を磁製容器に入れ、電気炉に空気を流通させながら 600°C まで毎時 150°C の速度で昇温した後、2時間保持してPVAを完全に揮散させた。

得られたコバルト酸リチウムの造粒物を正極活物質として、実施例1と同様な

方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を求めたところそれぞれ136mAh/gと78%であり、十分な値が得られなかった。

比較例7

0.2~0.8 μ mの一次粒子が多数集合した4~30 μ mの範囲にある球状あるいは楕円球状である二次粒子が主な粒子形状となる従来技術に用いられた水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH})_2$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とをLiとCoの比が1:1になるように精秤し、900℃で8時間空气中で焼成して実施例1と同様な方法でコバルト酸リチウムを得た。

得られたコバルト酸リチウムを32 μ mの篩で整粒した後、実施例1と同様な方法で図3のようなコイン型電池を作製し1回目の放電容量と100回目の放電容量の維持率を求めたところそれぞれ141mAh/gと77%と劣っていた。

以上の実施例と比較例から明らかなように、本発明による製造方法によって得られた投影図形のフェレー径が0.4~10 μ mの範囲にありかつ平均粒径が5 μ m以下である小結晶と、前記小結晶が多数集合した4~30 μ mの範囲にある球状あるいは楕円球状をした二次粒子との混合物からなっているコバルト酸リチウムは、タップ密度が高いのでより多くの正極活物質を電池の充填できるものである。このことは二次粒子が一次粒子が密に充填された球状あるいは楕円球状であるため充填性が高くなったものである。

またこのコバルト酸リチウムを正極活物質として用いると放電容量が高く、かつ容量維持率も高いことが分かる。この理由は一次粒子が比較的小さいので電解質と接触する表面積が大きいため電池反応が容易に起こるので放電容量が大きくなり、また充放電を繰り返しても活物質の微細化が起こりにくく放電容量の維持率も高くなるからである。

つぎに上記した実施例2から明らかなように放電電流密度依存性も良好であるが、この理由は本発明になるコバルト酸リチウムは一次粒子が比較的小さいので電解質と接触する表面積が大きいため電池反応が容易に起こるのみならず、一次粒子の少なくとも一部が互いに焼結で接合しているので、一次粒子間の電気抵抗

が低いことも大きく寄与していると考えられる。

さらに焼結により強固に接合しているので電極を作製する際に二次粒子がつぶれることが無いので内部の空隙が確保でき電解質の浸透性が保たれるとともに、集電体から一次粒子が脱落したりすることも無い。

一方比較例から明らかなように、ただ単にコバルト酸リチウムを造粒しただけでは一次粒子相互の電氣的な接触が十分ではなく電池としての性能が劣るものとなる。また機械的な強度も弱いため電極を製造する際に空隙がつぶれたり集電体から脱落するなどの不都合が生じる。

(産業上の利用の可能性)

以上述べた通り本発明に係る非水系二次電池用正極活物質およびその製造方法によれば、二次電池の放電容量、放電容量維持率および高効率放電容量を向上させることが可能となり、これにより優れた非水系二次電池が作製することが可能となる。

20

請求の範囲

1. 式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用の正極活物質において、前記コバルト酸リチウムはSEM観察による投影図形のフェレー径が $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にありかつ平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である小結晶の一次粒子と、該小結晶が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子との混合物からなり、かつLiに対するCoのモル比が 0.97 以上で 1.03 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。
2. 前記二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合していることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
3. 前記二次粒子が球状あるいは楕円球状であることを特徴とする請求項1または2記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
4. 前記SEM観察による投影図形のフェレー径が $9 \mu\text{m}$ 以上の粒子の 90% 以上が二次粒子であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
5. 前記SEM観察による投影図形のフェレー径が $6 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合が混合物全体の 70% 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
6. 式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法において、SEM観察による投影図形のフェレー径が $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にありかつ平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である小結晶の一次粒子と、前記小結晶が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子との混合物からなり、かつLiに対するCoのモル比が 0.97 以上で 1.03 以下の前記コバルト酸リチウムを、 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の一次粒子が多数集合した $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子からなるオキシ水酸化コバルト(CoOOH)を出発原料としたコバルト源とリチウム塩とを混合して、この混合物を熱処理することにより得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
7. 前記正極活物質の二次粒子が球状あるいは楕円球状であることを特徴とする請求項6記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

21

8. 前記正極活物質の二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合していることを特徴とする請求項6または7記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

9. 前記オキシ水酸化コバルトの二次粒子が球状あるいは楕円球状であることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

10. 前記正極活物質中のSEM観察による投影図形のフェレー径が $9\mu\text{m}$ 以上の粒子の90%以上が二次粒子であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

11. 前記正極活物質中のSEM観察による投影図形のフェレー径が $6\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積割合が混合物の70%以上であることを特徴とする請求項6～10のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

12. 混合物の熱処理を酸化雰囲気中で 800°C ～ 1000°C で4～12時間を実施することを特徴とする請求項6～11のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

13. オキシ水酸化コバルトを出発原料とするコバルト源が、オキシ水酸化コバルトを酸化性雰囲気中で 350°C ～ 800°C で熱処理して得られた四三酸化コバルトであることを特徴とする請求項6～12記載のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

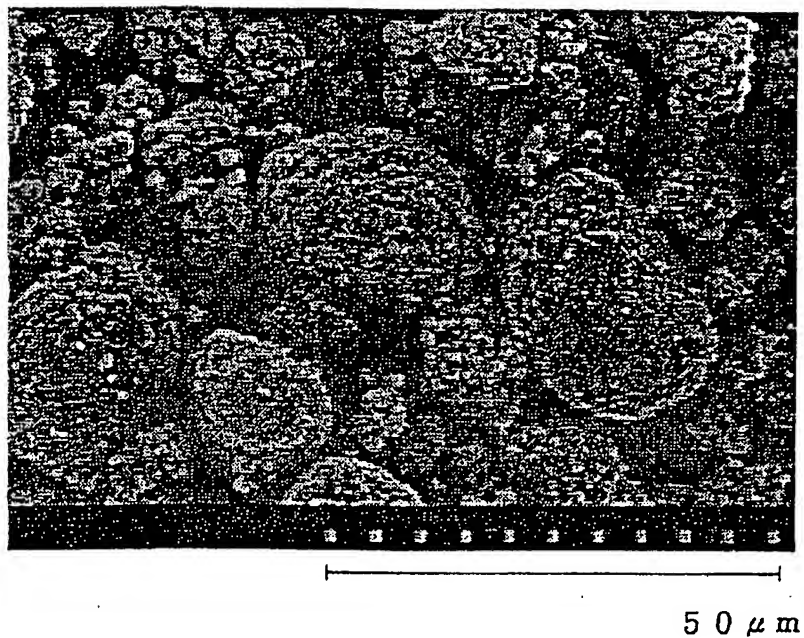
14. 前記コバルト源として、前記SEM観察による投影図形のフェレー径が $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ の範囲にある一次粒子が多数集合した $4\sim 30\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子からなる四三酸化コバルトを用いたことを特徴とする請求項13記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

15. 前記四三酸化コバルトの二次粒子が球状あるいは楕円球状であることを特徴とする請求項13または14記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

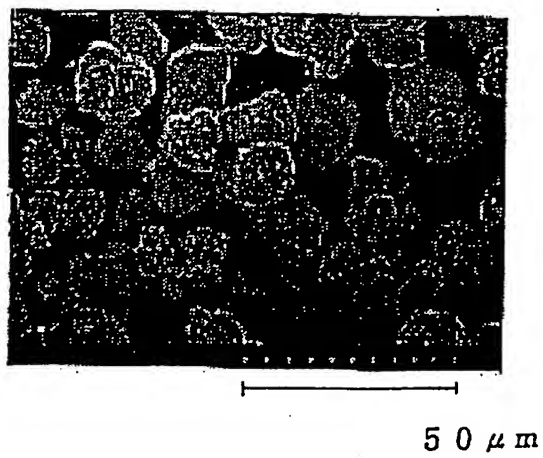
16. 請求項1～5のいずれか1項記載の正極活物質を構成要素とすることを特徴とする非水系電解質二次電池。

1 / 2

F i g. 1



F i g. 2



2 / 2

Fig. 3

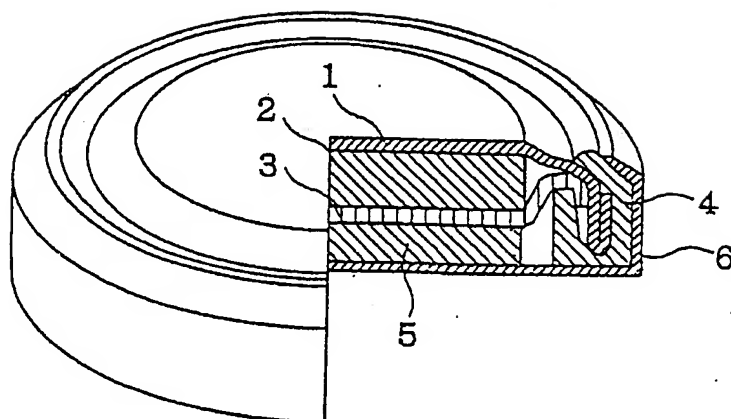
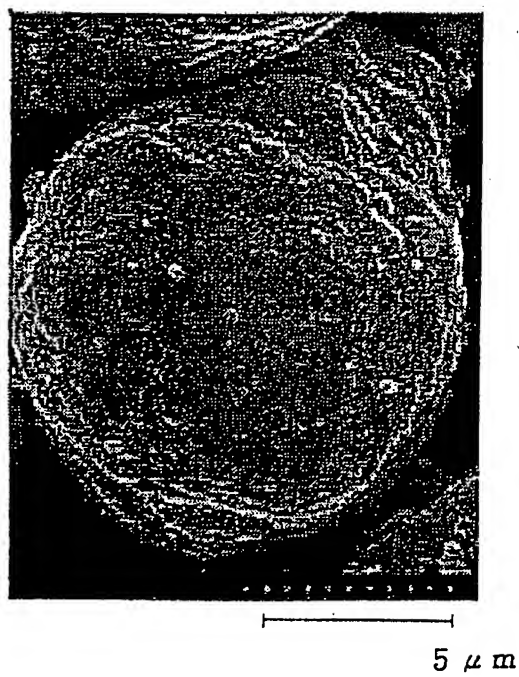


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C01G51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C01G51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-129230, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 May, 1997 (16. 05. 97), Claims 1, 2, 5 to 7 ; Examples 1, 8 (Family: none)	1-16
Y	JP, 10-72219, A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17. 03. 98), Claims 1 to 8 ; column 3, line 11 to column 5, line 29 (Family: none)	1-12, 16
Y	JP, 9-22693, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21. 01. 97), Claims 1, 4, 9 ; column 4, line 30 to column 5, line 26 ; column 6, lines 9 to 31 (Family: none)	1-5, 13-16
Y	JP, 6-243897, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 2 September, 1994 (02. 09. 94), Claim 11 ; column 3, line 37 to column 8, line 16 (Family: none)	1-5, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
3 June, 1999 (03. 06. 99)Date of mailing of the international search report
15 June, 1999 (15. 06. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-1316, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 6 January, 1998 (06. 01. 98), Claims 1, 3, 5 ; column 5, line 37 to column 7, line 26 ; Examples 2, 4 to 6 (Family: none)	1-16
P, A	JP, 10-308218, A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 17 November, 1998 (17. 11. 98), Claims 1, 5, 6 (Family: none)	1-16
A	JP, 5-54888, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 5 March, 1993 (05. 03. 93), Claims 1, 2 (Family: none)	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01124

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H 01 M 4/58, H 01 M 4/02, H 01 M 10/40, C 01 G 51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H 01 M 4/58, H 01 M 4/02, H 01 M 10/40, C 01 G 51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-129230, A (松下電器産業株式会社), 16. 5月. 1997 (16. 05. 97), 請求項1, 2, 5-7, 実施例1, 8 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, 10-72219, A (日本化学工業株式会社), 17. 3月. 1998 (17. 03. 98), 請求項1-8, 第3欄第11行-第5欄第29行 (ファミリーなし)	1-12, 16
Y	J P, 9-22693, A (松下電器産業株式会社), 21. 1月. 1997 (21. 01. 97), 請求項1, 4, 9, 第4欄第30行-第5欄第26行, 第6欄第9-31行 (ファミリーなし)	1-5, 13-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 99

国際調査報告の発送日

15.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4 X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-243897, A (富士写真フイルム株式会社), 2. 9月. 1994 (02. 09. 94), 請求項11, 第3欄第37 行-第8欄第16行 (ファミリーなし)	1-5, 16
Y	JP, 10-1316, A (堺化学工業株式会社), 6. 1月. 1 998 (06. 01. 98), 請求項1, 3, 5, 第5欄第37行 -第7欄第26行, 実施例2, 4-6 (ファミリーなし)	1-16
P, A	JP, 10-308218, A (日亜化学工業株式会社), 17. 11月. 1998 (17. 11. 98), 請求項1, 5, 6 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 5-54888, A (松下電器産業株式会社), 5. 3月. 1993 (05. 03. 93), 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-16